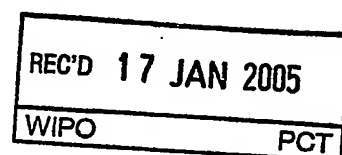




PCT/EP04/52272

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

ENVOYEE LE 23/09/03



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 200899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI Vos références pour ce dossier (facultatif)		Réservé à l'INPI <b>23 sept 2003</b> <b>INPI PARIS F</b> <b>03 11166</b> <b>23 SEP. 2003</b> (facultatif) S 2003/34		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> SOLVAY (Société Anonyme) Direction Régionale pour la France 12, Cours Albert 1er F-75383 PARIS CEDEX 08 (France)	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie					
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°		Date	
		N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>		Date	
Demande de brevet initiale		N°		Date	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition polymérique					
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
Nom ou dénomination sociale		SOLVAY			
Prénoms					
Forme juridique		Société Anonyme			
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Adresse	Rue	Rue du Prince Albert, 33			
	Code postal et ville	1050 Bruxelles			
Pays		Belgique			
Nationalité		Belge			
N° de téléphone (facultatif)					
N° de télécopie (facultatif)					
Adresse électronique (facultatif)					

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>23 sept 2003</b> <b>INPI PARIS F</b> <b>03 11166</b>		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			S 2003/34		
<b>6 MANDATAIRE</b> Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville N° de téléphone <i>(facultatif)</i> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé Paiement échelonné de la redevance			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme)				<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	

### Composition polymérique

La présente invention concerne une composition polymérique, un procédé de préparation d'une telle composition polymérique, son utilisation pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane et pour la fabrication de films minces monocouche ou multicouches et d'objets moulés, un procédé pour le revêtement de telles surfaces au moyen de ladite composition polymérique et les articles ou parties d'articles obtenus.

Dans le domaine très vaste des matières plastiques, il est d'usage d'ajouter aux polymères des additifs destinés à leur conférer des propriétés d'usage améliorées tels des additifs améliorant la résistance au feu ou ceux améliorant la résistance aux rayons ultra-violet, des plastifiants, des colorants, des agents anti-statiques, des agents anti-buée ou des promoteurs d'adhésion. Dans certains cas, l'amélioration de propriété souhaitée se situe dans la masse du polymère. Dans ce cas, l'ajout d'un additif réparti dans la masse permet d'avoir une bonne efficacité.

Pour d'autres propriétés, les phénomènes mis en jeu sont avant tout des phénomènes de surface (vers l'air) ou d'interface (vers le support du revêtement). Dans ces cas, la répartition massique de l'additif dans la composition qu'il forme avec le polymère présente un inconvénient majeur dans la mesure où il n'est pas présent à l'endroit où il serait utile ; ce qui oblige à le mettre en quantité plus importante que nécessaire afin qu'une quantité suffisante soit présente à la surface ou à l'interface. Ce surdosage engendre un surcoût mais peut également avoir une influence négative sur d'autres propriétés du matériau comme les propriétés barrière et les propriétés mécaniques. Dans certains cas, des additifs incompatibles peuvent être utilisés de manière à obtenir leur migration vers la surface ou vers l'interface. Dans ce cas, les additifs sont de faible masse moléculaire et sont rapidement lessivés de la surface à laquelle ils ont migré, conduisant ainsi à une perte d'efficacité. C'est par exemple le cas des agents anti-buée qui peuvent être lessivés de la surface d'un film par la vapeur d'eau.

Une amélioration majeure dans le domaine serait donc de disposer de compositions de polymères comprenant des additifs capables de migrer préférentiellement là où ils sont utiles (surface polymère/air, interface polymère/métal, interface polymère 1/polymère 2...). Outre cette migration

sélective, l'additif devrait présenter une compatibilité suffisante avec le polymère pour éviter un lessivage facile.

De plus, dans le domaine des revêtements pour surfaces métalliques, trois couches sont en général appliquées : la première servant à l'adhésion, la seconde apportant les propriétés du revêtement et enfin la couche de finition apportant les propriétés de surface. La mise en œuvre en une seule couche, d'une composition comprenant des additifs qui migreraient là où ils sont nécessaires, serait également une très grande avancée technologique.

La présente invention a pour objet une telle composition polymérique.

A cet effet, l'invention concerne une composition polymérique comprenant

- 1) un polymère (P1) comprenant des unités monomériques dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé (M1), et
- 2) au moins un cooligomère (O1) organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou à peigne ou toute combinaison de ces structures comprenant au moins :
  - a) une partie (A) comprenant au moins une unité monomérique identique à celle dérivée du monomère (M1) à la base du polymère (P1), et
  - b) une partie (B) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :

- $C_aH_{2a+1}$  avec a compris entre 6 et 30,

- $(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$  avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5,

- $(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$  avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,

-COOH,

-SO<sub>3</sub>H, et

- les groupements phosphonates -PO(OH)(OR<sub>1</sub>) avec R<sub>1</sub> étant un atome

d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

Par polymère (P1) comprenant des unités monomériques dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé (M1), on entend désigner, aux fins de la présente invention, les polymères qui sont obtenus par polymérisation par addition. Le polymère (P1) contient avantageusement au moins 50 %, de préférence au moins 70 % en poids d'unités monomériques dérivées du monomère éthyléniquement insaturé (M1).

A titre d'exemples de tels polymères (P1), on peut citer les polymères halogénés, les polymères de l'acide acrylique ou de ses esters, les polymères de l'acide méthacrylique ou de ses esters, les polymères de l'acrylonitrile ou du méthacrylonitrile, les polymères de l'acrylamide, de la méthacrylamide ou de leurs dérivés, les polymères de l'acétate de vinyle, les polymères de l'acide itaconique, de l'acide maléique ou de l'anhydride maléique, les polymères de l'éthylène, du propylène, du butadiène, de l'isoprène ou du styrène et de ses dérivés.

De préférence, le polymère (P1) de la composition selon l'invention est un polymère halogéné. Le monomère éthyléniquement insaturé (M1) est donc dans ce cas de préférence un monomère halogéné.

Par polymères halogénés, on entend désigner aussi bien les homopolymères de monomères halogénés que les copolymères que forment les monomères halogénés entre eux ou avec des monomères non halogénés. En d'autres termes, le polymère halogéné comprend avantageusement au moins 50 %, de préférence au moins 70 % en poids d'unités monomériques dérivées d'un monomère halogéné.

Par monomère halogéné, on entend désigner tout monomère éthyléniquement insaturé qui comprend au moins un atome d'halogène. A titre d'exemples de monomères halogénés, on peut citer les monomères bromés comme le bromure de vinyle, les monomères fluorés comme le fluorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le chlorotrifluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, le fluorure d'allyle, et le 3,3,3-trifluoropropène et les monomères chlorés.

De manière particulièrement préférée, le polymère (P1) de la composition selon l'invention est un polymère chloré. Le monomère éthyléniquement insaturé (M1) est donc dans ce cas de manière particulièrement préférée un monomère chloré.

Par polymère chloré, on entend désigner aussi bien les homopolymères de monomères chlorés que les copolymères que forment les monomères chlorés entre eux ou avec des monomères non chlorés. Ces copolymères peuvent être notamment des copolymères statistiques, des copolymères à gradient, des copolymères à blocs ou des copolymères greffés. Le polymère chloré comprend avantageusement au moins 50 %, de préférence au moins 70 % en poids d'unités monomériques dérivées d'un monomère chloré.

Par monomère chloré, on entend désigner tout monomère éthyléniquement insaturés qui comprend au moins un atome de chlore. A titre d'exemples de monomères chlorés, on peut citer les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1, les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2, le trichloroéthylène, le 1,1,3-trichloropropène et le tétrachloroéthylène.

Par monomère non chloré, on entend désigner par exemple les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques ou méthacryliques, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène et dérivés, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Une première famille préférée de monomères chlorés est constituée par les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1. A titre d'exemples de monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1, on peut citer le chlorure d'allyle, le chlorure de crotyle et, avec une mention toute particulière, le chlorure de vinyle.

Une seconde famille préférée de monomères chlorés est constituée par les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2. A titre d'exemples de monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2, on peut citer le 1,1-dichloropropène, le 1,3-dichloropropène, le 2,3-dichloropropène et, avec une mention toute particulière, le chlorure de vinylidène.

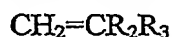
De manière tout particulièrement préférée, le polymère (P1) de la composition selon l'invention est un polymère du chlorure de vinylidène. Le monomère éthyléniquement insaturé (M1) est donc dans ce cas de manière tout particulièrement préférée le chlorure de vinylidène.

Parmi les polymères du chlorure de vinylidène, les copolymères du chlorure de vinylidène sont préférés. Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène, qui est le monomère majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le chlorure de vinylidène est donc avantageusement présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides

méthacryliques, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Des copolymères du chlorure de vinylidène particulièrement préférés  
5 sont ceux contenant à titre de monomères copolymérisables, le chlorure de vinyle et/ou au moins un monomère choisi parmi l'anhydride maléique et les monomères (méth)acryliques répondant à la formule générale :



dans laquelle  $\text{R}_2$  est choisi parmi l'hydrogène, le radical méthyle et le radical -  
10  $\text{COOH}$  et  $\text{R}_3$  est choisi parmi le radical  $-\text{CN}$ , le radical  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$  et le radical  $-\text{CO}-\text{R}_4$  dans lequel  $\text{R}_4$  est choisi parmi le radical  $-\text{OH}$ , les radicaux  $-\text{O}-\text{R}_5$  avec  $\text{R}_5$  choisi parmi les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux  $-\text{OH}$  et les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et enfin  $\text{R}_4$  est  
15 aussi choisi parmi les radicaux  $-\text{NR}_6\text{R}_7$  dans lesquels  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$ , égaux ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyles contenant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux -  
OH.

Des copolymères du chlorure de vinylidène tout particulièrement préférés  
20 sont ceux contenant à titre de monomères copolymérisables, le chlorure de vinyle et/ou au moins un monomère choisi parmi l'anhydride maléique et les monomères (méth)acryliques que sont l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide  
25 acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acrylamide et la N-méthylolacrylamide.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids.

30 En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 3 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4,5 à 30 % en poids.

En général, la quantité d'anhydride maléique et/ou du ou des monomère(s) (méth)acrylique(s) dans les copolymères du chlorure de  
35 vinylidène varie de 1 à 50 % en poids, de préférence de 2 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 2 à 30 % en poids.



Le polymère (P1) intervenant dans la composition selon l'invention peut être préparé par tout procédé de polymérisation par addition connu. Il est de préférence préparé par un procédé de polymérisation radicalaire que ce soit en masse, en solution dans un solvant ou en dispersion aqueuse. Lorsque le

5 polymère (P1) est un polymère du chlorure de vinylidène, il est de manière particulièrement préférée, préparé par un procédé de polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse et de manière tout particulièrement préférée, par un procédé de polymérisation radicalaire en suspension aqueuse ou par un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse.

10 Par polymérisation en dispersion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la polymérisation radicalaire en suspension aqueuse aussi bien que la polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse et la polymérisation en microsuspension aqueuse.

Par polymérisation radicalaire en suspension aqueuse, on entend

15 désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents dispersants et d'initiateurs radicalaires oléosolubles.

Par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire

20 s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents émulsionnants et d'initiateurs radicalaires hydrosolubles.

Par polymérisation en microsuspension aqueuse, encore appelée en dispersion aqueuse homogénéisée, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire dans lequel on met en

25 oeuvre des initiateurs oléosolubles et on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante et la présence d'agents émulsionnants.

Par au moins un cooligomère (O1), on entend désigner que la composition polymérique selon l'invention peut contenir un ou plusieurs cooligomère(s) (O1).

30 De préférence, elle en comprend un seul.

Par cooligomère (O1), on entend désigner aux fins de la présente invention, un copolymère de faible masse moléculaire. La masse moléculaire moyenne en nombre, tel que par exemple déterminée par chromatographie par exclusion stérique ou par analyse élémentaire, du cooligomère (O1) intervenant dans la

35 composition selon l'invention est avantageusement supérieure ou égale à 100, de manière préférée supérieure ou égale à 500. La masse moléculaire moyenne en

nombre du cooligomère (O1) est avantageusement inférieure ou égale à 30000, de manière préférée inférieure ou égale à 25000 et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 20000.

Le cooligomère (O1) se caractérise également avantageusement par un indice de polydispersité (rapport de la masse moléculaire en poids à la masse moléculaire en nombre) tel que déterminé par chromatographie par exclusion stérique, supérieur ou égal à 1. Le cooligomère (O1) se caractérise avantageusement par un indice de polydispersité inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur ou égal à 2,5, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 2.

Le cooligomère (O1) est avantageusement organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou à peigne ou toute combinaison de ces structures.

Par cooligomère organisé dans une structure à blocs, on entend désigner un cooligomère dans lequel on observe un enchaînement de séquences plus ou moins longues formées du même ou des mêmes monomères. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère à bloc

Par cooligomère organisé dans une structure à gradient, on entend désigner un cooligomère composé d'au moins deux monomères dans lequel la proportion relative d'un monomère par rapport à (aux) l'autre (autres) croît ou décroît tout au long de la chaîne. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère à gradient

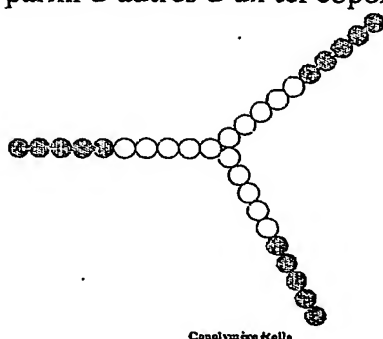
Par cooligomère organisé dans une structure statistique, on entend désigner un cooligomère dans lequel la répartition des monomères tout au long de la chaîne est aléatoire et dont la proportion est statistiquement la même tout au long de la chaîne. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère statistique

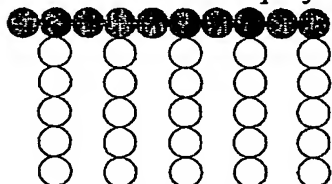
Par cooligomère organisé dans une structure en étoile, on entend désigner un cooligomère dans lequel des séquences plus ou moins longues du même ou des mêmes monomères sont attachées à des séquences plus ou moins longues disposées en étoile du même ou des mêmes monomères différents du ou des

premiers cités. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère étoile

Par cooligomère organisé dans une structure à peigne, on entend désigner  
5 un cooligomère dans lequel des séquences plus ou moins longues formées du même ou des mêmes monomères sont attachées comme les dents d'un peigne à une séquence plus ou moins longues du même ou des mêmes monomères différents du ou des premiers cités. Au sens de la présente invention, les copolymères organisés dans une structure à peigne ne sont pas de copolymères greffés. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi  
10 d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère peigne

De préférence, le cooligomère (O1) est organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique ou toute combinaison de ces structures. De manière  
15 particulièrement préférée, le cooligomère (O1) est organisé dans une structure à blocs, à gradient ou toute combinaison de ces structures.

Dans le cooligomère (O1), la partie (A) comprend avantageusement au moins une unité monomérique identique à celle dérivée du monomère éthyléniquement insaturé (M1) à la base du polymère (P1) tel que défini  
20 précédemment, de préférence identique à celle dérivée d'un monomère halogéné tel que défini précédemment, de manière particulièrement préférée, identique à celle dérivée d'un monomère chloré tel que défini précédemment, de manière tout particulièrement préférée, identique à celle du chlorure de vinylidène.

La partie (A) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins  
25 une unité monomérique dérivée du monomère (M1). De préférence, les unités monomériques dérivées du monomère (M1) de la partie A représentent au moins

10% en poids et de manière particulièrement préférée au moins 25% en poids du cooligomère (O1).

Avantageusement, les unités monomériques dérivées du monomère (M1) de la partie A représentent au plus 90% en poids, de préférence au plus 85% en poids et de manière particulièrement préférée au plus 80% en poids du cooligomère (O1).

La partie (A) du cooligomère (O1) peut comprendre au moins une unité monomérique dérivée d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1) tel que défini précédemment, soit un monomère non halogéné si (M1) est de préférence un monomère halogéné, un monomère non chloré si (M1) est de manière particulièrement préférée un monomère chloré ou un monomère copolymérisable avec le chlorure de vinylidène si (M1) est de manière tout particulièrement préférée le chlorure de vinylidène.

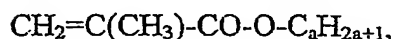
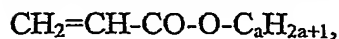
La partie (A) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1). De préférence, les unités monomériques dérivées d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1) de la partie A représentent au moins 2% en poids, de manière particulièrement préférée au moins 5% en poids du cooligomère (O1).

Avantageusement, les unités monomériques dérivées d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1) de la partie A représentent au plus 60% en poids, de préférence au plus 55 % en poids, de manière particulièrement préférée au plus 50% en poids du cooligomère (O1).

Dans le cooligomère, la partie (B) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :

- C<sub>a</sub>H<sub>2a+1</sub> avec a compris entre 6 et 30,
- (CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-C<sub>c</sub>F<sub>2c+1</sub> avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5,
- (CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O)<sub>e</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,
- COOH,
- SO<sub>3</sub>H, et
- les groupements phosphonates -PO(OH)(OR<sub>1</sub>) avec R<sub>1</sub> étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-C_aH_{2a+1}$  avec a compris entre 6 et 30, on peut citer par exemple les monomères suivants :

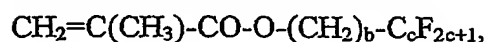
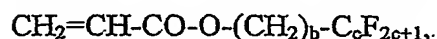


- 5  $X-O-CO-CH=CH-CO-O-C_aH_{2a+1}$  avec X étant un groupement quelconque,  
 $CH_2=C(CH_2-CO-O-C_aH_{2a+1})(CO-O-X)$  avec X étant un groupement quelconque,  
 $CH_2=C(CH_2-CO-O-X)(CO-O-C_aH_{2a+1})$  avec X étant un groupement quelconque,  
 $CH_2=C(O-CO-C_aH_{2a+1})(CO-O-X)$  avec X étant un groupement quelconque, et  
 $CH_2=C(O-CO-X)(CO-O-C_aH_{2a+1})$  avec X étant un groupement quelconque.

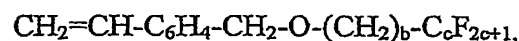
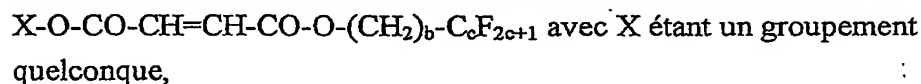
- 10 Dans le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-C_aH_{2a+1}$ , a est avantageusement supérieur ou égal à 6 et de préférence supérieur ou égal à 12. a est avantageusement inférieur ou égal à 30, de préférence inférieur ou égal à 20. a est de manière particulièrement préférée égal à 18.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-(CH_2)_b-$

- 15  $C_cF_{2c+1}$  avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5, on peut citer par exemple les monomères suivants :



- 20  $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_f-NR_8-SO_2-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$ , avec  $R_8$  étant un atome d'hydrogène ou un radical  $-CH_3$  et f étant compris entre 1 et 15 et de préférence entre 2 et 11, de manière particulièrement préférée f est égal à 2,



- 25  $CH_2=CH-O-CO-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1},$   
 $CH_2=C(CH_2-CO-O-X)(CO-O-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1})$  avec X étant un groupement quelconque,  
 $CH_2=C(CO-O-X)(CH_2-CO-O-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1})$  avec X étant un groupement quelconque, et

- 30  $CH_2=C(O-CO-X)(CO-O-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1})$  avec X étant un groupement quelconque.

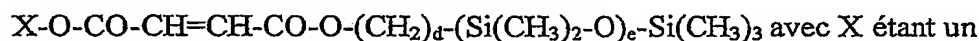
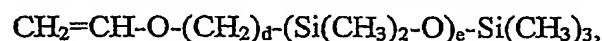
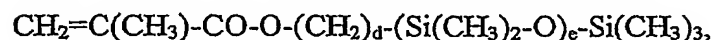
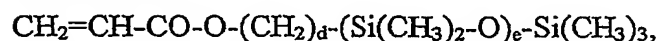
Dans le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$ , b est avantageusement supérieur ou égal à 1. b est avantageusement inférieur ou égal à 11, de préférence inférieur ou égal à 5, de manière

- 35 particulièrement préférée inférieur ou égal à 3. c est avantageusement supérieur ou égal à 5, de préférence supérieur ou égal à 6. c est de préférence inférieur ou

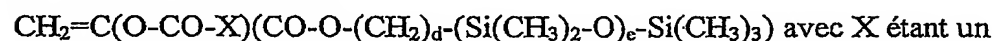
égal à 20, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 10. c est de manière tout particulièrement préférée égal à 8.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$  avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,

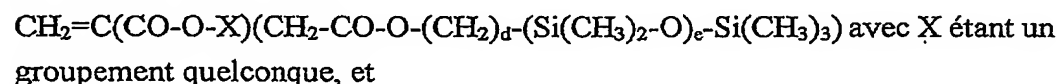
5 on peut citer :



10 groupement quelconque,



groupement quelconque,



groupement quelconque, et

15  $CH_2=C(CH_2-CO-O-X)(CO-O-(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3)$  avec X étant un groupement quelconque.

Dans le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-(CH_2)_d-$

$(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$ , d est avantageusement supérieur ou égal à 1. d est

avantageusement inférieur ou égal à 11, de préférence inférieur ou égal à 5, de

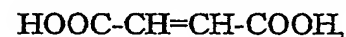
20 manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 3. e est avantageusement

supérieur ou égal à 1. e est avantageusement inférieur ou égal à 1000, de

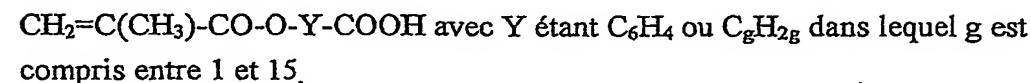
préférence inférieur ou égal à 500, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 100.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-COOH$ , on

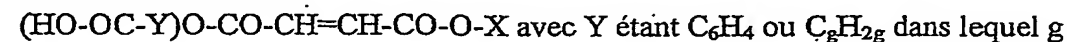
25 peut citer :



30  $CH_2=CH-CO-O-Y-COOH$  avec Y étant  $C_6H_4$  ou  $C_6H_{2g}$  dans lequel g est compris entre 1 et 15,



compris entre 1 et 15,



35 est compris entre 1 et 15 et X étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-(\text{X}-\text{COOH}))(\text{CO}-\text{O}-(\text{Y}-\text{COOH}))$  avec Y étant  $\text{C}_6\text{H}_4$  ou  $\text{C}_g\text{H}_{2g}$  dans lequel g est compris entre 1 et 15 et X étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-(\text{Y}-\text{COOH}))(\text{CO}-\text{O}-(\text{X}-\text{COOH}))$  avec Y étant  $\text{C}_6\text{H}_4$  ou  $\text{C}_g\text{H}_{2g}$  dans lequel g est compris entre 1 et 15 et X étant un groupement quelconque,

5  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}-\text{COOH}$  avec Y étant  $\text{C}_6\text{H}_4$  ou  $\text{C}_g\text{H}_{2g}$  dans lequel g est compris entre 1 et 15,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}-\text{COOH}$  avec Y étant  $\text{C}_6\text{H}_4$  ou  $\text{C}_g\text{H}_{2g}$  dans lequel g est compris entre 1 et 15,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}-\text{COOH}$  avec Y égal à  $-\text{CH}_2$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4$ , et

10  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Y}-\text{COOH}$  avec Y égal à  $-\text{CH}_2$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4$ .

De manière préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement  $-\text{COOH}$  est un monomère porteur d'un groupement  $-\text{Y}-\text{COOH}$  dans lequel Y est choisi parmi  $\text{C}_6\text{H}_4$  et  $\text{C}_g\text{H}_{2g}$  dans lequel g est compris entre 1 et 15.

15 De manière particulièrement préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement  $-\text{COOH}$  est un monomère porteur d'un groupement  $-\text{Y}-\text{COOH}$  dans lequel Y est  $\text{C}_g\text{H}_{2g}$  dans lequel g est compris entre 1 et 15.

g est avantageusement supérieur ou égal à 1. g est avantageusement inférieur ou égal à 15, de préférence inférieur ou égal à 11, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 5 et de manière tout particulièrement préférée inférieur ou égal à 3.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-\text{SO}_3\text{H}$ , on peut citer :

25  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$ , avec Z égal à  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  avec h compris entre 0 et 12 et Z étant égal à  $\text{CR}'\text{R}''$  avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,

30  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  avec h compris entre 0 et 12 et Z étant égal à  $\text{CR}'\text{R}''$  avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,

$\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  avec h compris entre 0 et 12,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  avec h compris entre 0 et 12 et Z étant égal à  $\text{CR}'\text{R}''$  avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou

35 un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  avec  $h$  compris entre 0 et 12 et  $Z$  étant égal à  $\text{CR}'\text{R}''$  avec  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{SO}_3\text{H}$ , et

- 5  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  avec  $Z$  étant égal à  $\text{CR}'\text{R}''$  avec  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone.

De manière préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement  $-\text{SO}_3\text{H}$  est un monomère porteur d'un groupement  $-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  dans lequel  $Z$  est choisi parmi  $\text{C}_6\text{H}_4$  et  $\text{CR}'\text{R}''$  avec  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone.

Dans le cas où  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$ , égaux ou différents, représentent un radical alkyle,  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  contiennent avantageusement de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 15 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 1 à 10 atomes de carbone et de manière tout particulièrement préférée de 1 à 8 atomes de carbone. Le cas où  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  sont tous deux un radical méthyle est tout particulièrement préféré.

De manière particulièrement préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement  $-\text{SO}_3\text{H}$  est un monomère porteur d'un groupement  $-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$  choisi parmi les monomères suivants :

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ , et

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{SO}_3\text{H}$  avec  $h$  compris entre 0 et 12.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement phosphonate  $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_1$  étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone, on peut citer :

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $i$  compris entre 1 et 20,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,



$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $i$  compris entre 1 et 20,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $i$  compris entre 1 et 20,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone et la substitution du noyau aromatique étant en méta,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec la substitution du noyau aromatique étant un mélange d'ortho et de para, et

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ .

$\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,  $i$  compris entre 1 et 20 et  $\text{X}$  étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,  $i$  compris entre 1 et 20 et  $\text{X}$  étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,  $i$  compris entre 1 et 20 et  $\text{X}$  étant un groupement quelconque, et

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,  $i$  compris entre 1 et 20 et  $\text{X}$  étant un groupement quelconque.

Dans le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ ,  $\text{R}_1$  est avantageusement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

Lorsque  $\text{R}_1$  est un radical alkyle,  $\text{R}_1$  contient avantageusement de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone et de manière particulièrement préférée de 1 à 5. Les cas où  $\text{R}_1$  est soit un radical méthyle soit un radical éthyle sont tout particulièrement préférés.

Par groupement phosphonate  $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ , on entend désigner les groupements  $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  attachés à un atome de carbone et non pas les

groupements phosphates  $-O-P(O)(OR)_2$  avec R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, dans lesquels l'atome de phosphore est attaché à un atome d'oxygène.

5 Lorsque, dans le cooligomère (O1), la partie (B) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un précurseur hydrolysable du groupement souhaité plutôt que du groupement lui-même, la réaction d'hydrolyse est avantageusement effectuée sur le cooligomère (O1) obtenu pour obtenir le groupement souhaité.

10 Toute méthode d'hydrolyse connue de l'homme du métier peut être utilisée.

Par exemple, lorsque le groupement souhaité est le groupement phosphonate  $-PO(OH)(OR_1)$ , une réaction d'hydrolyse (pour que  $R_1$  soit un atome d'hydrogène) ou d'hémihydrolyse (pour que  $R_1$  soit un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone) sur un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur du précurseur hydrolysable  $-PO(OR_1)_2$  avec  $R_1$  étant un radical alkyle contenant le même nombre d'atome de carbone que celui souhaité pour  $R_1$  telles celles décrites respectivement dans C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pelaprat & A. Manseri, J. Fluorine Chem., 1996, 76, 193 et B. Boutevin, Y. Hervaud, T. Jeanmaire, A. Boulahna, M. Elasri, Phosph. Sulfur and Silicon, 2001, 174,1 peuvent être utilisées.

25 La partie (B) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée du monomère (M2). De préférence, les unités monomériques dérivées du monomère (M2) de la partie B représentent au moins 1% en poids et de manière particulièrement préférée au moins 2% en poids du cooligomère (O1).

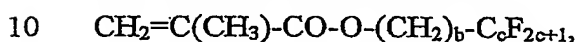
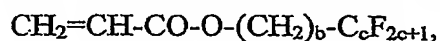
Avantageusement, les unités monomériques dérivées du monomère (M2) de la partie (B) représentent au plus 80% en poids, de préférence au plus 75% en poids et de manière particulièrement préférée au plus 70% en poids du cooligomère.

30 La partie (B) du cooligomère (O1) comprend de préférence au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :

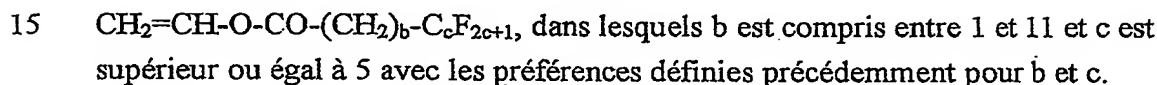
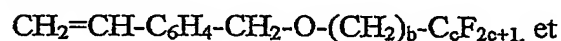
- 35 -  $-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5, et  
- les groupements phosphonates  $-PO(OH)(OR_1)$  avec  $R_1$  étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

Selon un premier mode préféré, la partie (B) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements  $-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5 ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

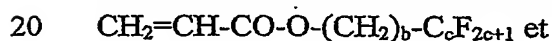
De manière préférée, le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements  $-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les monomères suivants :



$CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_f-NR_8-SO_2-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$ , avec  $R_8$  étant un atome d'hydrogène ou un radical  $-CH_3$  et f étant compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 11,



De manière particulièrement préférée, le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements  $-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les monomères suivants :

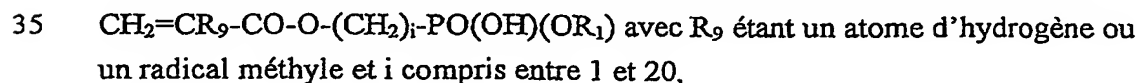


$CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  dans lesquels b est compris entre 1 et 11 et c est supérieur ou égal à 5 avec les préférences définies précédemment pour b et c.

Un monomère (M2) porteur d'au moins un groupement  $-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  ou l'un de ses précurseurs hydrolysables tout particulièrement préféré est l'acrylate de 1H,1H,2H,2H-heptadécafluorodécyl (FDA).

Selon un deuxième mode préféré, la partie (B) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement - choisi parmi les groupements phosphonates  $-PO(OH)(OR_1)$  avec  $R_1$  étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

De manière préférée, le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements phosphonates  $-PO(OH)(OR_1)$  ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les monomères suivants:



- $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone,
- $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome
- 5 d'hydrogène ou un radical méthyle,
- $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $i$  compris entre 1 et 20,
- 10  $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone,
- $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-NH-CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec  $i$  compris
- 15 entre 1 et 20,
- $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone et la substitution du noyau aromatique étant en méta,
- 20  $\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$  avec la substitution du noyau aromatique étant un mélange d'ortho et de para, et
- $\text{CH}_2=\text{CH-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ , dans lesquels  $\text{R}_1$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone avec les préférences définies précédemment lorsque  $\text{R}_1$  est un radical alkyle.

25 Dans les formules citées ci-dessus,  $i$  est avantageusement compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 11 et de manière particulièrement préférée entre 1 et 3.

Dans les formules citées ci-dessus,  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, sont avantageusement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone. Lorsqu'ils sont un radical alkyle, celui contient de préférence de 1 à 8 atomes de carbone.

30

De manière particulièrement préférée, le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements phosphonates -  $\text{PO(OH)(OR}_1\text{)}$  ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les

35 monomères suivants :

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $i$  compris entre 1 et 20 avec les préférences définies ci-dessus,

5  $\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_9$  étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $i$  compris entre 1 et 20,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ .

Trois monomères (M2) porteurs d'au moins un groupement phosphonate -  $\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  ou l'un de ses précurseurs hydrolysables tout particulièrement préférés sont :

- 10 - 1. l'acide 2-méthacryloxyéthylphosphonique ( $\text{MAPHOS}(\text{OH})_2$ )  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{PO}(\text{OH})_2$   
- 2. l'acide 2-méthacryloxyéthyl-6-carbamoyloxyéthylphosphonique  
( $\text{MAUPHOS}(\text{OH})_2$ )  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{PO}(\text{OH})_2$ , et  
15 - 3. l'acide vinylphosphonique  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PO}(\text{OH})_2$ .

Le cooligomère de la composition polymérique selon l'invention peut en outre comprendre une partie (C) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M3) porteur d'au moins un  
20 groupement fonctionnel générant au moins l'une des propriétés suivantes : effet bactéricide, imprimabilité, adhérence, effet glissant, anti-adhérence, effet thermochrome, effet anti-UV, effet antistatique, effet anti-buée, scellabilité ou adsorption de gaz.

Le monomère éthyléniquement insaturé (M3) présente avantageusement  
25 l'une des structures générales suivantes  $\text{CH}_2=\text{CXX}'$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OX}$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{X}$ ,  $\text{X}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{X}'$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-\text{X}')$  ou  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{X}')$  dans  
lesquelles X et X' représentent un groupement fonctionnel identique ou différent  
générant une propriété recherchée identique ou différente.

30 La partie (C) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée du monomère (M3). De préférence, les unités monomériques dérivées du monomère (M3) de la partie C représentent au moins 1% en poids du cooligomère (O1).

Avantageusement, les unités monomériques dérivées du monomère (M3)  
35 de la partie (C) représentent au plus 50 % en poids, de préférence au plus 25 %

en poids et de manière particulièrement préférée au plus 15 % en poids du cooligomère.

La partie (B) et la partie (C) du cooligomère (O1) peuvent éventuellement être confondues. Dans ce cas, le monomère éthyléniquement insaturé générant  
5 une unité monomérique incluant la partie (B) et la partie (C) présente  
avantageusement l'une des structures générales suivantes dans lesquelles X  
représente un groupement fonctionnel générant une propriété recherchée et X'  
l'un des groupements définis dans la partie (B) du cooligomère (O1) :

$\text{CH}_2=\text{CXX}'$ ,  $\text{X-CO-O-CH=CH-CO-O-X}'$ ,  $\text{X}'\text{-CO-O-CH=CH-CO-O-X}$ ,  
10  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-X}')$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X}')(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-X}')$  ou  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}')(\text{CO-O-X})$ .

Des exemples de monomères éthyléniquement insaturés générant une unité  
monomérique incluant la partie (B) et la partie (C) seraient par exemple (X  
représentant le groupement fonctionnel générant la propriété recherchée, a, b, c,  
15 d et e étant comme définis précédemment) :

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO-O-X})$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})$ ,  
 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1}$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO-O-X})$ ,  
20  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})$ ,  
 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1}$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$ , et  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$ .  
25  $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$ , et  
(HO-OC-Y)O-CO-CH=CH-CO-O-X avec Y étant  $\text{C}_g\text{H}_{2g}$  dans lequel g est  
30 compris entre 1 et 15,

$\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O C}_h\text{H}_{2h}\text{-Z-SO}_3\text{H}$  avec h compris entre 0 et 12,  
 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1)$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux  
ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1  
et 20 et X étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,  $i$  compris entre 1 et 20 et  $\text{X}$  étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ ,  
5 égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,  $i$  compris entre 1 et 20 et  $\text{X}$  étant un groupement quelconque, et

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$  avec  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ ,  
égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,  $i$  compris entre 1 et 20 et  $\text{X}$  étant un groupement quelconque.

10 Le cooligomère (O1) comprend de manière préférée une partie (A) comprenant au moins une unité monomérique dérivée du chlorure de vinylidène et une partie (B) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement  
choisi parmi les groupements  $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$  avec  $b$  compris entre 1 et 11 et  $c$   
15 supérieur ou égal à 5, et les groupements phosphonates  $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$  avec  $\text{R}_1$  étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables, avec les préférences définies précédemment pour  $b$  et  $c$ .

Selon une première variante, le cooligomère (O1) est de manière préférée  
20 un cooligomère du chlorure de vinylidène, de l'acrylate de méthyle et de l'acide 2-méthacryloxyéthylphosphonique (MAPHOS(OH)<sub>2</sub>).

Selon une deuxième variante, le cooligomère (O1) est de manière préférée un cooligomère du chlorure de vinylidène, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate de 1H, 1H, 2H, 2H-heptadécafluorodécyle (FDA).

25 Le cooligomère (O1) intervenant dans la composition selon l'invention peut être obtenu par tout procédé de polymérisation radicalaire que ce soit en masse, en solution dans un solvant ou en dispersion aqueuse permettant d'obtenir la structure recherchée (à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou peigne ou une combinaison de ces structures).

30 Parmi les procédés de polymérisation préférés se trouvent les procédés de polymérisation au cours desquels les conditions de polymérisation (choix de la température, nature de l'initiateur, utilisation d'un agent de transfert) sont telles que la structure recherchée est obtenue et les procédés de polymérisation radicalaire contrôlée.

35 Les procédés de polymérisation radicalaire contrôlée sont particulièrement préférés. Parmi les procédés de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut

citer le procédé ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), le procédé RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer), le procédé MADIX (Macromolecular Design via Interchange of Xanthate)), le procédé NMP (Nitroxyde Mediated Polymerisation), le procédé ITP (Iodine Transfer Polymerization) et le procédé RITP (Reverse Iodine Transfer Polymerization).  
5 Les procédés RAFT, ITP et RITP sont particulièrement préférés.

La composition polymérique selon l'invention comprend avantageusement au moins 40 % en poids et de préférence au moins 50 % en poids de polymère (P1) par rapport au poids du polymère (P1) et du cooligomère (O1).

10 La composition polymérique selon l'invention peut en outre contenir des additifs classiques des compositions polymériques tels des colorants, des stabilisants, des processing aids, des antibloquants, des charges, des plastifiants ou des additifs améliorant la résistance au feu. La composition peut aussi contenir des polymères tels les polymères cités à titre d'exemples de polymères (P1) avec une préférence pour les polymères halogénés.  
15

Ensuite, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de la composition polymérique selon l'invention.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la préparation de la composition polymérique selon l'invention comprenant le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant suivi de l'évaporation du solvant, la dispersion du ou des cooligomère(s) (O1) dans une dispersion aqueuse du polymère (P1) suivie de l'évaporation de l'eau ou le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) par prémixage.  
20

Lorsque la composition polymérique selon l'invention est préparée par mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant, la concentration de la solution dans le ou les solvant(s) est avantageusement comprise entre 1 et 100 g.l<sup>-1</sup> et de préférence entre 5 et 50 g.l<sup>-1</sup>.  
25

Par au moins un solvant, on entend désigner qu'un ou plusieurs solvants peuvent être utilisés.

30 Ainsi, lorsque le polymère (P1) et le cooligomère (O1) ne sont pas solubles dans le même solvant, la dissolution séparée dans un solvant approprié de chacun d'entre eux peut être réalisée dans une première étape suivie du mélange des deux solutions.

Lorsque le polymère (P1) est un polymère du chlorure de vinylidène et le cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique identique à celle du chlorure de vinylidène, le tétrahydrofurane, le toluène, la méthyléthylcétone,  
35



l'acétone et leurs mélanges sont préférés. Lorsque le cooligomère (O1) porte au moins un groupement  $-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$ , le trifluorotoluène peut être utilisé comme co-solvant pour faciliter la mise en solution du cooligomère (O1).

5 Le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant est avantageusement suivi de l'évaporation du solvant, de préférence lors d'une étape de traitement thermique, de manière préférée à une température supérieure à la température de transition vitreuse des polymères et de manière particulièrement préférée à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

10 Lorsque la composition polymérique selon l'invention est préparée par dispersion du ou des cooligomère(s) (O1) dans une dispersion aqueuse du polymère (P1), une dispersion aqueuse du polymère (P1) présentant avantageusement une taille de particules de 50 à 500 nm et de préférence de 80 à 200 nm est avantageusement utilisée. La dispersion aqueuse du polymère (P1)  
15 est de préférence celle obtenue par le procédé de polymérisation en émulsion aqueuse.

La dispersion du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) est avantageusement suivie de l'évaporation de l'eau, de préférence lors d'une étape de traitement thermique, de manière préférée à une température supérieure à la  
20 température de transition vitreuse des polymères et de manière particulièrement préférée à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

Lorsque la composition polymérique selon l'invention est préparée par mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) par prémixage, le polymère (P1) et le ou les cooligomère(s) (O1) sont avantageusement mélangés à  
25 l'état de poudre ou de liquide par voie sèche sans fusion.

Le prémixage est avantageusement suivi d'une extrusion ou d'une coextrusion à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

De plus, la présente invention a pour objet l'utilisation de la composition polymérique selon l'invention.  
30

A cet effet, l'invention concerne l'utilisation de la composition polymérique selon l'invention pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane, pour la fabrication de films minces monocouche ou multicouches ou pour la fabrication d'objets moulés.

35 A titre de surfaces métalliques, on peut citer l'acier, l'acier galvanisé et l'aluminium.

A titre de surfaces polymériques, on peut citer le polyéthylène téréphtalate, le polypropylène biorienté, le poly(chlorure de vinyle), le polyéthylène, les polyamides et l'EVA (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle partiellement hydrolysé).

5        La présente invention a aussi pour objet un procédé pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane au moyen de la composition polymérique selon l'invention.

10        A cet effet, l'invention concerne un procédé pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane au moyen de la composition polymérique selon l'invention selon lequel la composition polymérique est enduite sur lesdites surfaces, colaminée avec lesdites surfaces ou coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces.

15        Lorsque la composition polymérique est enduite sur lesdites surfaces, une solution de celle-ci dans au moins un solvant ou une dispersion aqueuse de celle-ci sont avantageusement enduites sur lesdites surfaces par tout procédé classique d'enduction, de spray coating ou par immersion de la surface dans la solution de la composition polymérique. L'étape d'enduction est de préférence suivie d'une étape d'évaporation du solvant ou de l'eau, de manière particulièrement préférée lors d'une étape de traitement thermique, de manière tout particulièrement  
20        préférée à une température supérieure à la température de transition vitreuse des polymères et de manière vraiment très particulièrement préférée à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

25        Lorsque la composition polymérique est colaminée avec lesdites surfaces, celle-ci est avantageusement d'abord extrudée ou coextrudée sous forme d'un film et celui-ci est ensuite colaminé avec lesdites surfaces.

30        Lorsque la composition polymérique est coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces, celle-ci sous forme de poudre est avantageusement coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces sous forme de poudre ou de granules pour obtenir lesdites surfaces revêtues de la composition polymérique sous forme de films, de feuilles ou de plaques.

L'invention a enfin pour objet les articles ou parties d'articles préparés au moyen de la composition polymérique selon l'invention.

35        Les articles ou parties d'articles sont avantageusement des films, des feuilles, des plaques, des films minces monocouche ou multicouches ou des objets moulés.

Les films minces monocouche ou multicouches obtenus peuvent servir par exemple dans l'emballage.

Les objets moulés obtenus peuvent par exemple être obtenus par injection ou par injection-soufflage.

5        La composition polymérique selon l'invention présente de nombreux avantages. Ainsi, la composition polymérique selon l'invention permet d'améliorer l'adhésion d'un revêtement polymère sur une surface métallique, polymérique, en papier ou en cellophane. Elle permet ainsi d'éviter l'emploi de primer ou d'adhésif entre les couches d'un assemblage multicouche. Enfin, elle  
10 permet de modifier les propriétés du revêtement qu'elle constitue et d'améliorer les propriétés de surface, comme les propriétés anti-corrosion, les propriétés de barrière aux gaz, les propriétés anti-bactérienne, l'adhérence des encres en surface et la protection contre les rayons ultraviolets.

15        Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

#### Microscopie électronique à balayage (SEM)

20        La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour visualiser la morphologie du revêtement après dépôt des compositions polymériques sur une surface en acier et la localisation du phosphore. Un microscope électronique à balayage de marque Hitachi a été utilisé. Celui-ci a permis de réaliser une analyse fine de la morphologie du revêtement et de différencier les éléments lourds par rapport aux éléments légers par le contraste chimique ; les éléments lourds apparaissant de couleur plus claire.

#### Microscopie électronique à balayage couplé RX ( SEM-EDX)

25        La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour visualiser la morphologie du revêtement et la localisation du phosphore. Un microscope électronique à balayage couplé RX de marque LEICA a été utilisé. Celui-ci présentait une résolution inférieure au microscope SEM mais a permis de caractériser les éléments constitutifs du revêtement. Il s'agit d'une spectrométrie  
30 de RX induits sous l'effet d'un faisceau d'électrons. Les spectres obtenus ont permis d'identifier tous les éléments présents dans le revêtement, soumis au flux d'électrons. Pour cela un faisceau d'électrons a été envoyé sur la surface à analyser et les photons X émis ont été détectés. Grâce à l'énergie libérée par les éléments bombardés, on a obtenu un spectre de raies X. Deux types d'analyses  
35 ont pu être effectuées. Soit on a fait une analyse globale de l'image visualisée à l'écran, ce qui a donné une moyenne de la composition du revêtement. Soit on a

utilisé une sonde qui a permis de pointer et d'analyser des surfaces avec une précision de  $1\mu\text{m}^3$ . La précision de la sonde a permis d'étudier la localisation des différents éléments chimiques dans la tranche du revêtement, en pointant avec la sonde du microscope en différents endroits.

5 Analyses des échantillons par SEM et SEM-EDX

Des analyses ont été réalisées en surface, à l'interface ainsi que dans la tranche du revêtement par microscopie SEM et par microscopie SEM-EDX. Avant toute analyse, les échantillons ont été soumis à trois métallisations successives au carbone pour les exemples 5-8 et à une métallisation au platine pour l'exemple 10. Pour effectuer des comparaisons de hauteurs de pics, on s'est placé au même grossissement, à la même tension d'accélération du faisceau (7 KV) et au même nombre de « coups » (bombardements électroniques).

Pour pouvoir analyser la tranche du revêtement, on a plongé l'échantillon dans l'azote liquide et on a plié le support métallique afin de réaliser une cryofracture au sein du revêtement puis on a décollé ce dernier à l'aide d'un scalpel. On a effectué dans un premier temps des analyses en surface (vue de dessus), puis des analyses à l'interface (vue de dessous) sur les zones ayant été décollées. Enfin la tranche a été caractérisée par des pointés successifs avec la sonde du microscope.

20 Exemple 1 (selon l'invention) – Préparation d'un polymère du chlorure de vinylidène

Dans un autoclave de 3 litres sous agitation mécanique à 350 rpm, on a introduit 1400 g d'eau déminéralisée. On a ensuite introduit dans l'autoclave une solution d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans un dispersant de type dérivé cellulosique (méthylhydroxypropyl cellulose) préparée en ajoutant 1,85 g d'AIBN ( $1,13 \cdot 10^{-2}$  mol) dans 192 ml d'une solution du dispersant à  $10,4 \text{ g.l}^{-1}$ . Le réacteur a ensuite été purgé avec des cycles vide-azote. Une solution de chlorure de vinylidène (818 g, 8,44 mol) et d'acrylate de méthyle (181 g, 2,10 mol) a ensuite été introduite dans l'autoclave. La température a été maintenue à  $70^\circ\text{C}$  pendant 18 heures. Avant l'ouverture du réacteur, les monomères résiduels ont été éliminés par dégazage sous vide pendant une heure.

On a récupéré un polymère qui a ensuite été séché sous lit fluidisé. Il se caractérisait par une masse moléculaire en nombre  $\overline{M}_n$  de  $63000 \text{ g.mol}^{-1}$  et un indice de polydispersité  $I_p$  (rapport de la masse moléculaire en poids à la masse moléculaire en nombre) de 1,99. La masse moléculaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  et l'indice de polydispersité  $I_p$  ont été déterminés par chromatographie par

exclusion stérique sur les échantillons bruts avec un système muni d'une pompe Waters équipée de 2 colonnes de 300 nm PL-Gel 5µm mixed-C (Polymer Laboratories). Le tétrahydrofurane ( $1 \text{ ml.mn}^{-1}$ ) a été utilisé comme éluant. Les étalonnages ont été effectués à l'aide de polystyrène standard provenant de  
5 Polymer Laboratories.

Le rendement massique était de 92 %. La température de transition vitreuse du polymère du chlorure de vinylidène obtenu, mesurée sur un appareil DSC Pyris 1 de Perkin Elmer, est de 32 °C. Le polymère obtenu se caractérise par une teneur en chlorure de vinylidène de 80 % en mol (82 % en poids) et en acrylate  
10 de méthyle de 20 % en mol (18 % en poids).

Exemple 2 (comparatif) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène ne portant pas de groupement selon l'invention

La copolymérisation a été réalisée dans un autoclave possédant un volume de travail de 300 ml en inox type 316 (Parr instrument), une pression d'épreuve  
15 de 338 bar, soit une pression maximale de service de 225 bar et une température maximale de service de 200 °C. L'autoclave était muni d'un arbre et d'une hélice à 4 pales inclinées entraînée par une agitation magnétique à vitesse variable de 0 à 1700  $\text{tr.mn}^{-1}$  (couple 180 N.cm).

Avant d'introduire le mélange réactionnel, l'autoclave a été placé sous  
20 vice. Une solution contenant du chlorure de vinylidène (65,8 g,  $6,68 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ ), de l'acrylate de méthyle (14,9 g,  $1,67 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ ), de l'AIBN (0,155 g,  $8,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ), du 1-(ethoxycarbonyl)eth-1-yl dithiobenzoate (1,34g,  $5,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) et du benzène (96,9 g, 1,24 mol) a été introduite dans le réacteur.

Le mélange réactionnel a été porté à 70 °C en maintenant la vitesse  
25 d'agitation à 400 rpm pendant 8 heures.

La conversion globale a été déterminée par gravimétrie selon la procédure suivante. Un échantillon d'environ 2 g a été prélevé dans un tube à hémolyse avant d'être refroidi grâce à de l'azote liquide. Le solvant et les monomères résiduels ont été évaporés sous vide à 35 °C après avoir ajouté de  
30 l'hydroquinone. La conversion a été calculée selon l'équation :  
$$(m_{\text{sec}} \times 100) / (m_{\text{échantillon}} \times \text{SC})$$
 avec  $m_{\text{sec}}$  étant la masse de l'échantillon après évaporation,  $m_{\text{échantillon}}$  la masse de l'échantillon brut et SC l'extrait sec théorique à 100 % de conversion. La conversion massique du dernier prélèvement était de 55,6 %. Le cooligomère obtenu a été solubilisé dans le tétrahydrofurane et  
35 précipité deux fois dans le pentane afin de le purifier.

La masse moléculaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  déterminée par chromatographie par exclusion stérique comme explicité ci-dessus du cooligomère obtenu était de  $6800 \text{ g.mol}^{-1}$  et l'indice de polydispersité  $I_p$  de 1,36. La température de transition vitreuse du cooligomère, déterminée par DSC était de  $29,5^\circ\text{C}$ . Le polymère obtenu se caractérise par une teneur en chlorure de vinylidène de 80 % en mol (82 % en poids) et en acrylate de méthyle de 20 % en mol (18 % en poids).

Exemple 3 (comparatif) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions  $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Dans le même autoclave que celui utilisé à l'exemple 2, une solution contenant du chlorure de vinylidène ( $21,37 \text{ g}, 2,21 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ ), de l'acrylate de méthyle ( $3,51 \text{ g}, 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ), du 2-méthacryloxyéthylphosphonate de diéthyle ( $\text{MAPHOS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ) ( $3 \text{ g}, 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ), de l'AIBN ( $47,8 \text{ mg}, 2,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ), du 1-(ethoxycarbonyl)eth-1-yl dithiobenzoate ( $0,35 \text{ g}, 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) et du benzène ( $34,21 \text{ g}, 4,39 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ ) a été introduite dans le réacteur.

Le mélange réactionnel a été porté à  $70^\circ\text{C}$  en maintenant la vitesse d'agitation à 400 rpm pendant 8 heures. Le cooligomère obtenu a été solubilisé dans le tétrahydrofurane et précipité deux fois dans le pentane afin de le purifier.

La conversion globale, déterminée par gravimétrie tel que défini à l'exemple 2, était de 32,5 %.

La masse moléculaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  déterminée par chromatographie par exclusion stérique comme explicité ci-dessus du cooligomère obtenu était de  $5800 \text{ g.mol}^{-1}$  et l'indice de polydispersité  $I_p$  de 1,53. La température de transition vitreuse du cooligomère, déterminée par DSC était de  $21,6^\circ\text{C}$ . Le cooligomère obtenu se caractérise par une teneur en chlorure de vinylidène de 77,5 % en mol (69,5 % en poids), en acrylate de méthyle de 12,5 % en mol (9,9 % en poids) et en  $\text{MAPHOS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  de 10 % en mol (20,5 % en poids).

L'incorporation du monomère  $\text{MAPHOS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  dans le cooligomère a été confirmée par une analyse RMN  $^{31}\text{P}$  sur un appareil Bruker 200 MHz dans le tétrahydrofurane  $\text{D}_8$  qui a montré un seul pic à 29,8 ppm, déplacement identique à celui du  $\text{MAPHOS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  et par une analyse élémentaire qui a donné un pourcentage de phosphore dans le cooligomère précipité de 2,7 % pour 1,54 % théoriquement. La présence d'une quantité de phosphore supérieure à la valeur théorique confirme que le cooligomère obtenu est un copolymère à gradient de distribution en  $\text{MAPHOS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Exemple 4 (selon l'invention) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions -P(O)(OH)<sub>2</sub>

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant et d'un bouchon à jupe, on a introduit le cooligomère préparé à l'exemple 3 (5 g,  $8,58 \cdot 10^{-4}$  mol) que l'on a dissout dans 25 ml de dichlorométhane. Après un balayage à l'argon de 30 minutes, on a introduit goutte à goutte du bromotriméthylsilane (1,07 g,  $6,97 \cdot 10^{-3}$  mol). Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 96 heures sous atmosphère inerte. La réaction a été suivie en RMN <sup>31</sup>P. Ce temps de réaction a été nécessaire pour cliver toutes les fonctions esters phosphoniques réparties sur la chaîne du cooligomère. En fin de silylation, le solvant a été évaporé sous vide. Ensuite, on a effectué l'ajout de 25 ml de méthanol et on a laissé sous agitation pendant 2 heures. Après élimination du méthanol sous vide poussé, on a recueilli le cooligomère diacide sous forme solide. La température de transition vitreuse du cooligomère diacide est de 48 °C.

L'incorporation du monomère MAPHOS(OH)<sub>2</sub> dans le cooligomère a été confirmée par une analyse RMN <sup>31</sup>P sur un appareil Bruker 200 MHz dans le tétrahydrofurane D<sub>8</sub> qui a montré un seul pic à 27,4 ppm, déplacement chimique du MAPHOS(OH)<sub>2</sub> et par une analyse élémentaire qui a donné un pourcentage de phosphore dans le cooligomère précipité de 3,1 % pour 1,56 % théoriquement. La présence d'une quantité de phosphore supérieure à la valeur théorique confirme que le cooligomère obtenu est un copolymère à gradient de distribution en MAPHOS(OH)<sub>2</sub>.

Exemple 5 (comparatif) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène ne portant pas de groupement selon l'invention et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 2 dans un rapport massique 50/50 a été préparée en dissolvant ceux-ci dans le tétrahydrofurane (concentration 2 g.l<sup>-1</sup>).

Cette composition a été déposée par spin-coating sur une surface en acier de 1cm<sup>2</sup>. Ce support a été au préalable nettoyé et dégraissé par lavages successifs à l'acétone et à l'éther puis a soigneusement été séché sous vide.

Ainsi, une goutte d'une solution à 2 g.l<sup>-1</sup> de la composition dans le tétrahydrofurane a été déposée sur la surface à revêtir et on a fait tourner la

platine (spin coating) pendant 30 secondes à 2 000 rpm. L'épaisseur du revêtement était homogène et déterminée par la dilution ainsi que par la vitesse et le temps de rotation de la platine.

5 Après le dépôt, on a effectué un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse des polymères dans une étuve ventilée à 70°C pendant 4 heures. La température de recuit a été choisie volontairement au-dessus de la température de transition vitreuse des polymères pour permettre une réorganisation des chaînes de polymères dans le revêtement. Ce recuit a permis également d'éliminer le solvant résiduel.

10 Les analyses des spectres SEM-EDX du revêtement constitué à partir de la composition selon l'exemple 5 ont montré la présence des trois éléments constitutifs. Ainsi, on a distingué les raies du carbone à 0,2 KeV ( $K_{\alpha}$ ), de l'oxygène à 0,05 KeV ( $K_{\alpha}$ ) et les 2 raies du chlore à 2,6 ( $K_{\alpha}$ ) et 2,8 KeV ( $K_{\beta}$ ). On a retrouvé la même composition à la surface et l'interface du revêtement. Ce  
15 résultat a été confirmé par la photographie prise avec le microscope SEM représentée à la figure 1 (photographie SEM de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 5 sur laquelle A représente l'interface, B, la tranche et C, la surface à un grossissement de 20000x) qui montre un dépôt totalement homogène. Il est à noter que le  
20 revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 5 présentait très peu de résistance lors de son arrachage du support (donc une faible adhésion).

Exemple 6 (comparatif) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions -P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique  
25

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 3 dans un rapport massique 50/50 a été préparée de la même  
30 manière qu'à l'exemple 5.

Le dépôt sur une surface en acier a été effectué selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5.

Les analyses SEM-EDX du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 6 ont fait apparaître la présence de la  
35 raie X du phosphore à 2 KeV ( $K_{\alpha}$ ) à la surface ainsi qu'à l'interface. Afin de pouvoir comparer les quantités respectives de phosphore présentes aux différents



endroits du revêtement, des superpositions de spectres EDX ont été réalisées en prenant un pic de référence soit l'oxygène soit le chlore. Afin que ces résultats soient quantitatifs, les analyses ont été effectuées au même grossissement ( $\times 1000$ ) et à la même intensité (7 KeV). Les spectres EDX ont montré une légère migration du phosphore vers l'interface métal.

La photographie prise avec le microscope SEM représentée à la figure 2 (photographie SEM de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 6 sur laquelle A représente l'interface, B, la tranche et C, la surface à un grossissement de  $20000\times$ ) a montré que le revêtement était homogène. Ainsi, l'incorporation du monomère MAPHOS( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> n'a pas perturbé la morphologie du dépôt.

Exemple 7 (selon l'invention) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions -P(O)(OH)<sub>2</sub> et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 4 dans un rapport massique 50/50 a été préparée de la même manière qu'à l'exemple 5.

Le dépôt sur une surface en acier a été effectué selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5.

Les analyses EDX en surface de ce revêtement n'ont pas montré la présence de phosphore et ceci dans toutes les zones analysées, avec des grossissements plus ou moins importants. Par contre, lors des analyses à l'interface, nous avons pu constater la présence de phosphore. Nous avons également remarqué la présence de fer (raie à 0,8 KeV). Ceci est la conséquence de la forte adhésion du revêtement au support dont l'arrachage a été plus difficile que dans la cas des compositions selon les exemples 5 et 6. En effet, lors du décollement du film une fine couche du support métallique a été arrachée.

La tranche du revêtement a ensuite été caractérisée. Nous avons pu constater qu'elle était composée de nombreux nodules au sein d'une matrice continue comme représenté à la Figure 3 qui représente, à gauche une photographie obtenue au moyen du microscope SEM-EDX en mode électrons secondaires (grossissement de  $860\times$ ) et à droite, une photographie obtenue au moyen du microscope SEM (grossissement de  $1300\times$ ), de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 7

(A est l'interface, B la tranche et C la surface). La taille de ces nodules n'était pas régulière et variait de 6 à 15  $\mu\text{m}$ . En pointant avec la sonde du microscope sur un nodule, on a fait apparaître un pic intense de phosphore dans le spectre SEM-EDX alors qu'en pointant sur la matrice, ce pic n'est pas apparu comme  
5 illustré à la Figure 4 représentant les spectres SEM-EDX obtenus à l'aide de la sonde pointant dans la matrice (à gauche) ou dans le nodules (à droite). Une cartographie de la composition en phosphore de la même zone a confirmé le fait que le phosphore se trouvait exclusivement dans les nodules.

De plus sur la photo de la Figure 3 à gauche, on peut voir une zone  
10 appauvrie en nodules vers la surface du revêtement d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$ . Ceci explique les analyses SEM-EDX en surface qui n'ont pas fait apparaître de phosphore sur les spectres. Par contre, près de l'interface métallique, les nodules sont plus nombreux (épaisseur 50  $\mu\text{m}$ ) ; ce qui confirme la présence de phosphore sur les spectres réalisés à l'interface.

15 Enfin, nous avons pu constater grâce à la microscopie SEM-EDX, qu'à certains endroits de la plaque métallique, il restait une fine pellicule de revêtement suite à l'arrachage de celui-ci. Ces résultats ont montré que, lors de l'arrachement du revêtement, certains nodules restaient sur la surface métallique ; preuve que les groupements phosphonates acides présents dans le  
20 cooligomère jouent leur rôle de promoteur d'adhésion.

Exemple 8 (selon l'invention) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique

25 Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 4 dans un rapport massique 90/10 a été préparée de la même manière qu'à l'exemple 5.

30 Le dépôt sur une surface en acier a été effectué selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5.

Les analyses SEM-EDX du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 8 ont présenté des résultats comparables à ceux obtenus pour le revêtement constitué à partir de la composition selon l'exemple 7. Le phosphore n'a été décelé que sur les spectres  
35 réalisés à l'interface et dans les nodules. De plus, les photos réalisées en SEM comme représentées à la Figure 5 à gauche à un grossissement de 860x et à

droite à un grossissement de 1300x (A est l'interface, B la tranche et C la surface) ont montré une concentration de nodules plus importante vers l'interface métallique. Elles ont montré également qu'une zone plus large que dans le cas de l'exemple 7 et représentant environ la moitié de l'épaisseur du dépôt, est  
5 constituée uniquement par le polymère. Enfin, la quantité de nodules visibles au sein du revêtement était totalement en accord avec la proportion de cooligomère dans la composition.

Exemple 9 (selon l'invention) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions  $-(CH_2)_b-C_e-F_{2e+1}$

10 Une solution d'acrylate de 1H,1H,2H,2H-heptadécafluorodécyl (FDA) (5 g,  $9,65 \cdot 10^{-3}$  mol), d'AIBN (0,0111 g,  $6,75 \cdot 10^{-5}$  mol) et du cooligomère pdu chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 2 (1,133 g,  $1,67 \cdot 10^{-4}$  mol) dans le benzène (24,57 g,  $3,15 \cdot 10^{-1}$  mol) a été placée dans un ballon bicol de 50 ml. La solution a été portée à 70°C sous agitation magnétique pendant 8 heures. Le  
15 cooligomère final constitué de 2 blocs, un premier bloc qui est un cooligomère de chlorure de vinylidène et d'acrylate de méthyle et un second bloc qui est un homooligomère de FDA, a été précipité dans le pentane. On a récupéré 2,95 g de celui-ci, soit un rendement massique de 36,3%.

L'analyse élémentaire du cooligomère obtenu a donné les pourcentages  
20 suivants : 30,37 % de C, 39,47 % de F et 19,53 % de Cl permettant de calculer une composition molaire de 59 % de chlorure de vinylidène, 15 % d'acrylate de méthyle et 26 % de FDA et une composition massique de 28 % de chlorure de vinylidène, 6,3 % d'acrylate de méthyle et 65,7 % de FDA. Une masse moléculaire moyenne en nombre de  $19800 \text{ g.mol}^{-1}$  a été calculée sur base de ces  
25 valeurs et en supposant que la totalité du FDA est sous forme dibloc.

Par ailleurs, une masse moléculaire moyenne théorique de  $17700 \text{ g.mol}^{-1}$  a été calculée sur base du rendement massique.

Exemple 10 (selon l'invention) - Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions  $-(CH_2)_b-C_e-F_{2e+1}$  et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique  
30

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 9 dans un rapport massique 80/20 a été préparée en  
35 dissolvant ceux-ci dans le tétrahydrofurane (concentration  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ).

Cette composition a été déposée par bare-coating sur une surface en acier de 1cm<sup>2</sup>. Ce support a été au préalable nettoyé et dégraissé par lavages successifs à l'acétone et à l'éther puis a soigneusement été séché sous vide.

5 Ainsi, une goutte d'une solution à 2 g/l de la composition dans le tétrahydrofurane a été déposée sur la surface à revêtir. La goutte a ensuite été étalée à l'aide d'une barre et le solvant s'est évaporé lentement. L'épaisseur du revêtement a été déterminée par l'espacement entre la surface en acier et la barre ainsi que par la concentration de la solution.

10 Après le dépôt, on a effectué un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère de chlorure de vinylidène et de celle du cooligomère ainsi qu'au-dessus de la température de fusion du bloc pFBA du cooligomère (71 °C) dans une étuve ventilée à 100°C pendant 7 heures. La température de recuit a été choisie volontairement au-dessus de la température de transition vitreuse des polymères et de la température de fusion du PFBA pour  
15 permettre une réorganisation des chaînes de polymères dans le revêtement. Ce recuit a permis également d'éliminer le solvant résiduel.

La photographie par SEM de la surface du revêtement montre que celle-ci n'est pas homogène mais pourvue de nodules. La photographie par SEM de l'interface du revêtement indique quant à elle, que les nodules sont quasiment  
20 absents de cette zone.

Enfin, la photographie par SEM de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 10 (A représente un pointé dans la tranche près de l'interface, B un pointé au cœur de la tranche et C un pointé dans la tranche près de la surface) à un grossissement de 1260x  
25 représentée à la figure 6 et les analyses SEM-EDX (figure 7) en surface (C), à l'interface (A) et dans le cœur de la tranche du revêtement (B), illustrent la présence du cooligomère fluoré dans la tranche du revêtement.

La figure 7 illustre en effet les spectres EDX obtenus (à gauche en surface (C), au centre dans le cœur de la tranche (B) et à droite à l'interface (A) du  
30 revêtement). On peut y voir que le fluor n'est présent que dans le cœur de la tranche et à la surface du revêtement et non à l'interface.

## REVENDEICATIONS

### 1. Composition polymérique caractérisée en ce qu'elle comprend

- 1) un polymère (P1) comprenant des unités monomériques dérivées d'un  
5 monomère éthyléniquement insaturé (M1), et
- 2) au moins un cooligomère (O1) organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou à peigne ou toute combinaison de ces structures comprenant au moins :
- a) une partie (A) comprenant au moins une unité monomérique identique à  
10 celle dérivée du monomère (M1) à la base du polymère (P1), et
- b) une partie (B) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :
- 15  $-C_aH_{2a+1}$  avec a compris entre 6 et 30,
- $-(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$  avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5,
- $-(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$  avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,
- 20  $-COOH$ ,
- $-SO_3H$ , et
- les groupements phosphonates  $-PO(OH)(OR_1)$  avec  $R_1$  étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

25 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère (P1) est un polymère halogéné.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le polymère (P1) est un polymère chloré.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère (P1) est un polymère du chlorure de vinylidène.

5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la partie (A) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique identique à celle du chlorure de vinylidène.

6. Composition polymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la partie (B) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :

$-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5, et

15 - les groupements phosphonates  $-PO(OH)(OR_1)$  avec  $R_1$  étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la partie (B) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements  $-(CH_2)_b-CF_{2c+1}$  avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5 ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la partie (B) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements phosphonates  $-PO(OH)(OR_1)$  avec  $R_1$  étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

9. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant suivi de l'évaporation du solvant, la dispersion du ou des cooligomère(s) (O1) dans une

dispersion aqueuse du polymère (P1) suivie de l'évaporation de l'eau ou le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) par prémixage.

5 10. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane, pour la fabrication de films minces monocouche ou multicouches ou pour la fabrication d'objet moulés.

10 11. Procédé pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane, au moyen de la composition polymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, selon lequel la composition polymérique est enduite sur lesdites surfaces, colaminée avec lesdites surfaces ou coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces.

12. Articles ou parties d'articles préparés au moyen de la composition polymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

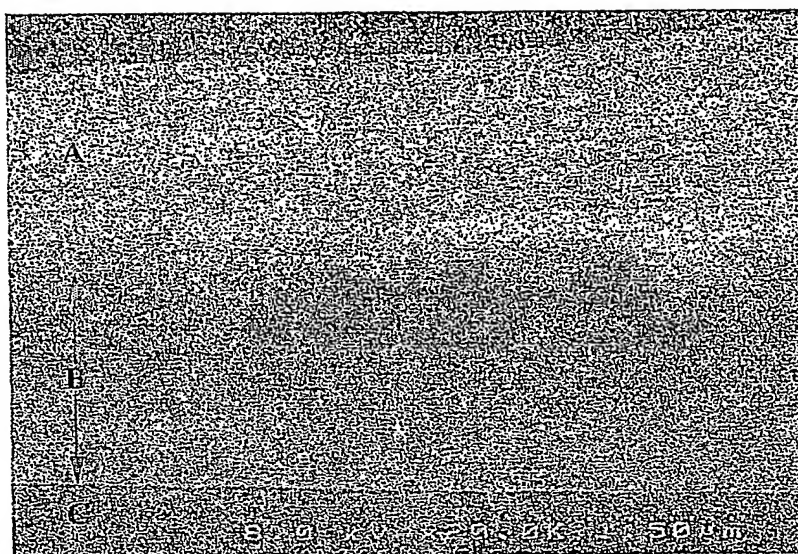


Figure 1

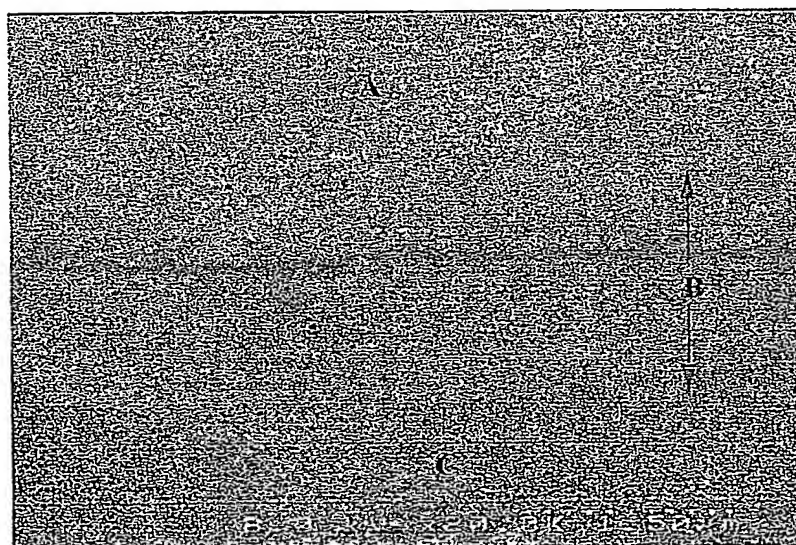


Figure 2



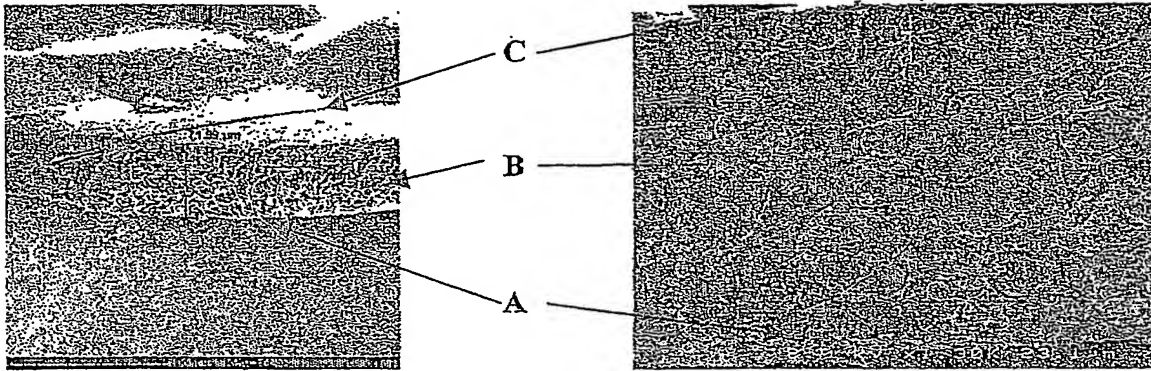


Figure 3

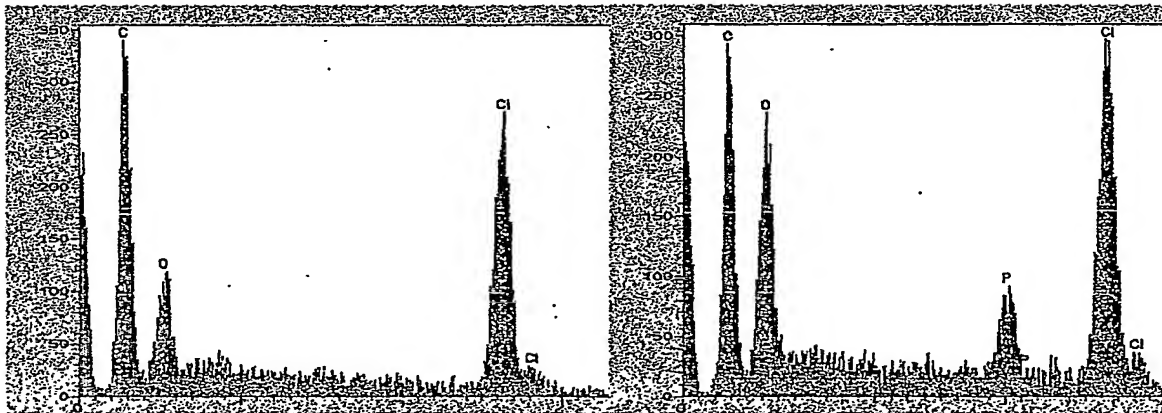


Figure 4

- 3/4 -

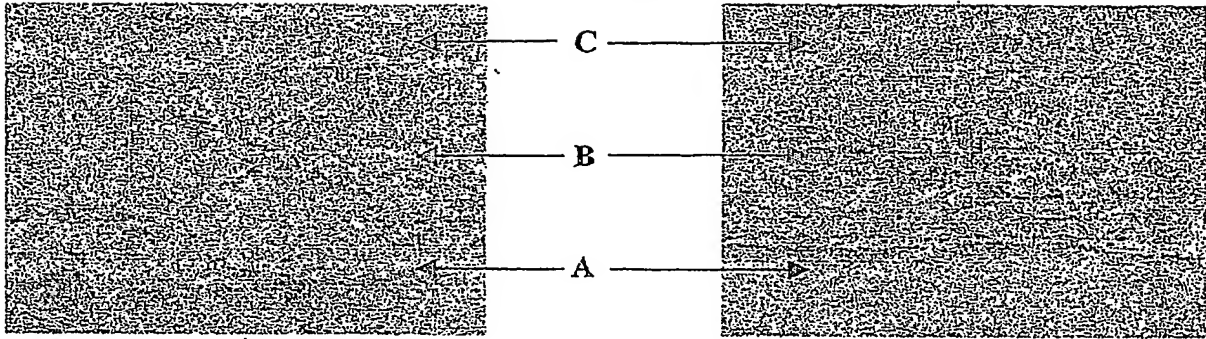


Figure 5

BEST AVAILABLE COPY

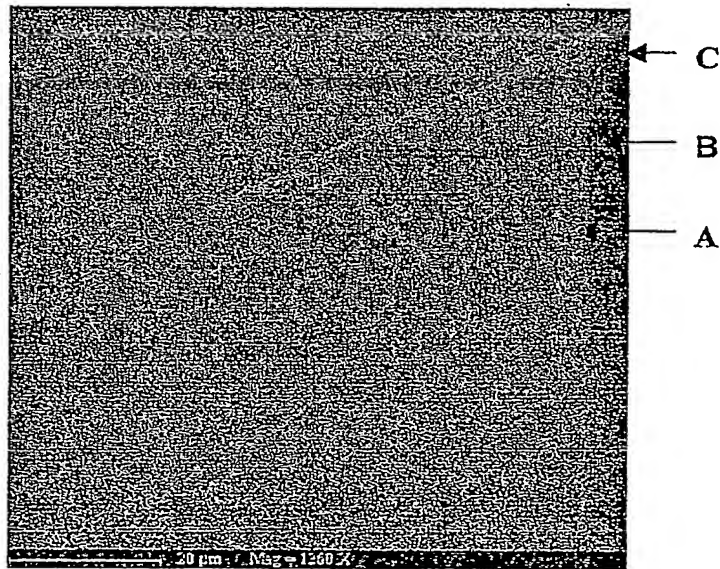


Figure 6

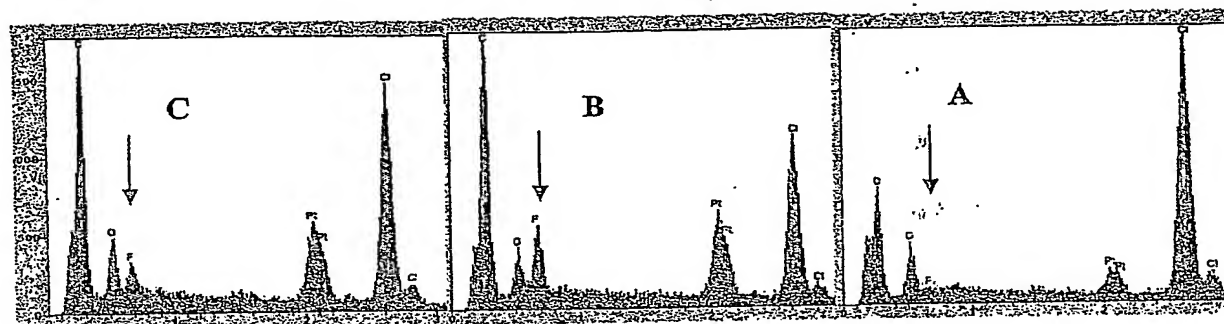


Figure 7

BEST AVAILABLE COPY

**PCT/EP2004/052272**

